



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **94113922.2**

⑭ Int. Cl.: **C23C 16/50**

⑮ Anmelddatag: **06.09.94**

⑯ Priorität: **27.11.93 DE 4340480**

⑯ Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.05.95 Patentblatt 95/22

⑯ Erfinder: **Harth, Klaus, Dr.**
Stareneweg 6
D-67317 Altleiningen (DE)
Erfinder: **Hilbst, Hartmut, Dr.**
Branchstrasse 23
D-69198 Schriesheim (DE)
Erfinder: **Mattmann, Wolfgang, Dr.**
Albert-Schweitzer-Strasse 29
D-67117 Limburgerhof (DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB LI NL SE

⑯ Verfahren zur Beschichtung oder Oberflächenbehandlung von Feststoffteilchen mittels einer Plasma-Wirbelschicht.

⑯ Beschichtung von Feststoffteilchen in einer Wirbelschicht durch Auftragung eines gasförmigen Beschichtungsmittels aus einem Plasma, indem man das Plasma außerhalb der Wirbelschicht bei einem Druck von 0,01 bis 500 mbar erzeugt und das plasmaaktivierte Gas in die Wirbelschicht, welche man bei einem Druck von 0,1 bis 500 mbar betreibt, einleitet, wobei man

- a. das Plasma aus der Gesamtmenge des gasförmigen Beschichtungsmittels und gegebenenfalls aus einem sonstigen Gas erzeugt oder
- b. das Plasma aus einer Teilmenge des gasförmigen Beschichtungsmittels und gegebenenfalls aus einem sonstigen Gas erzeugt und die Restmenge unmittelbar in die Wirbelschicht einführt oder
- c. das Plasma aus einem sonstigen Gas erzeugt und die Gesamtmenge des gasförmigen Beschichtungsmittels unmittelbar in die Wirbelschicht einführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Beschichtung oder Oberflächenbehandlung von Feststoffteilchen in einer Wirbelschicht durch Auftragung bzw. Einwirkung eines gasförmigen Beschichtungs- bzw. Behandlungsmittels aus einem Plasma.

Eine Beschichtung von Feststoffteilchen kann sich beispielsweise bei metallischen Magnetröhrchen empfehlen, um eine höhere Korrosionsfestigkeit zu erreichen. Hierzu werden die metallischen Feststoffteilchen mit einer dünnen kohlenstoffhaltigen Schicht überzogen. Auch die Beschichtung von Wirkstoffen stellt ein typisches Anwendungsgebiet dar. Somit kann beispielsweise eine verzögerte Freigabe des Wirkstoffes oder eine verbesserte Haltbarkeit erzielt werden.

Durch eine Oberflächenbehandlung der Feststoffteilchen lässt sich beispielsweise ihre Benetzungsbartigkeit beeinflussen. So kann die Oberfläche von Farbpigmenten durch die Einwirkung von Sauerstoff aufgerautet werden, wodurch das Dispergieren der Farbpigmente erleichtert wird.

Diese Verfahren müssen bestimmte Anforderungen erfüllen, wobei eine gleichmäßige Beschichtung oder Behandlung der Oberfläche der Feststoffteilchen an erster Stelle zu nennen ist. Dabei sind in der Regel nur geringe Schwankungsbreiten zulässig, und entsprechend hoch ist der apparative und verfahrenstechnische Aufwand, um diese und ähnliche Zielvorgaben auf möglichst wirtschaftliche Weise im technischen Betrieb einzuhalten.

Bei einem bekannten Verfahren werden Aluminiumteilchen in einer Wirbelschicht, in die ein Plasmabrenner hineinragt, mit einer kohlenstoffhaltigen Schicht überzogen (T. Kojima et al., *Journal De Physique IV*, Colloque C2 (1991), *Development Of A Plasma Jetting Fluidized Bed Reactor*”, Seite 429 bis 436). Hierbei werden Argon als Trägergas und eine Mischung aus Methan und Wasserstoff als Beschichtungsmittel eingesetzt (Seite 430). Das Plasma wird durch einen mit Gleichspannung betriebenen Plasmabrenner erzeugt, der unmittelbar in der Wirbelschicht hineinragt. Durch die Plasmaerzeugung entstehen aus dem Methan Radikale, die eine Radikalkettenreaktion zu größeren organischen Molekülen bewirken, welche ihrerseits letztlich eine vernetzte organische Schicht auf den Aluminiumteilchen bilden. Durch die direkte Einwirkung des Plasmabrenners auf die Wirbelschicht entstehen bei diesem Verfahren jedoch sehr hohe Beschichtungstemperaturen, sodaß lediglich temperaturstabile Substrate wie Metall- oder Keramikpulver beschichtet werden können.

Weiterhin ist ein Verfahren bekannt, bei dem Feststoffteilchen in einem Niederdruckverfahren mit Hilfe einer bei Gleichspannung betriebenen Kaskaden-Lichtbogen-Kerze beschichtet werden (US 4 948 485). Die Beschichtung wird hier dadurch erreicht, daß ein Teilchenstrom an der Lichtbogenkerze vorbeigeführt wird (Spalte 6, Zeilen 8 bis 27). Durch die Druckabsenkung auf Werte unterhalb etwa 0,1 bar (Spalte 2, Zeilen 54 bis 66) kann zwar eine Verringerung der Beschichtungstemperatur erreicht werden, jedoch können die Teilchen nur kurz der Wirkung der Lichtbogenkerze ausgesetzt werden, was die Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens stark einschränkt. Weiterhin gestaltet sich bei diesem Verfahren eine gleichmäßige Beschichtung der Teilchen äußerst schwierig.

Die DE-A 36 17 428 beschreibt ein Verfahren, bei dem die Beschichtung von Baustoffen in einer bei Normaldruck betriebenen Wirbelschicht erfolgt, wobei ggf. Wasserstoff mittels eines Plasmabrenners vorgewärmst wird.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den genannten Nachteilen abzuheften und ein verbessertes Verfahren zu finden, das auch eine homogene Beschichtung oder Oberflächenbehandlung temperaturempfindlicher Feststoffteilchen ermöglicht, wobei ausreichend lange Verweilzeiten der Feststoffteilchen in dem aktivierten Prozeßgas ermöglicht werden sollen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Beschichtung von Feststoffteilchen in einer Wirbelschicht durch Auftragung eines gasförmigen Beschichtungsmittels aus einem Plasma gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Plasma außerhalb der Wirbelschicht bei einem Druck von 0,01 bis 500 mbar erzeugt und das plasmaaktivierte Gas in die Wirbelschicht, welche man bei einem Druck von 0,1 bis 500 mbar betreibt, einleitet, wobei man

- a. das Plasma aus der Gesamtmenge des gasförmigen Beschichtungsmittels und gegebenenfalls aus einem sonstigen Gas erzeugt oder
- b. das Plasma aus einer Teilmenge des gasförmigen Beschichtungsmittels und gegebenenfalls aus einem sonstigen Gas erzeugt und die Restmenge unmittelbar in die Wirbelschicht einführt oder
- c. das Plasma aus einem sonstigen Gas erzeugt und die Gesamtmenge des gasförmigen Beschichtungsmittels unmittelbar in die Wirbelschicht einführt.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Feststoffteilchen.

Durch die Plasmaerzeugung wird die notwendige Energie für die Bildung von Radikalen und radikalischen Spaltprodukten eingebracht, die ihrerseits beispielsweise im Falle der Beschichtung letztlich die Bildung einer vernetzten Schicht auf den Feststoffteilchen bewirken. Dabei erfolgt der Beschichtungsvorgang in einer von der Plasmaerzeugung getrennten Wirbelschicht, wodurch die Feststoffteilchen vorteilhaft

terweise nur relativ niedrigen Temperaturen ausgesetzt werden.

Die Temperaturen bei der Plasmaerzeugung sind üblicherweise sehr hoch, sie können Werte von etwa 1000 °C betragen. Durch die Abtrennung der Wirbelschicht von der Plasmaerzeugung und die Druckabsenkung werden die in ihr enthaltenen Feststoffteile deutlich niedrigeren Temperaturen ausgesetzt. Dieser

5 Effekt kann in einer bevorzugten Ausführungsform durch Druckabsenkung auf etwa 0,01 bis 100 mbar, bei der Plasmaerzeugung und etwa 0,1 bis 100 mbar, in der Wirbelschicht weiter verstärkt werden. Es können so Beschichtungen in der Wirbelschicht bei Temperaturen schon ab etwa 20 °C durchgeführt werden. Ein bevorzugter Temperaturbereich für das Verfahren erstreckt sich von etwa 20 bis 250 °C, besonders bevorzugt 40 bis 200 °C. Darüber hinaus ist das Verfahren auch für Anwendungen bei höheren Temperaturen, wie sie bei bekannten plasmaunterstützten Beschichtungsverfahren auftreten, gut geeignet. Die Plasmaerzeugung kann innerhalb einer Teil- oder der Gesamtheit des gasförmigen Beschichtungsmittels erfolgen. Weiterhin ist es möglich, das Plasma in einem anderen Gas zu erzeugen, welches anschließend getrennt von dem Beschichtungsmittel in die Wirbelschicht geleitet wird und die Radikale auf das Beschichtungsmittel überträgt.

10 Bei der Oberflächenbehandlung von Feststoffteilein gilt sinngemäß das gleiche, hierbei wird in Anwesenheit von Behandlungsgasen wie Sauerstoff eine gezielte Veränderung der Oberflächeneigenschaften der Feststoffteilein erzielt.

Das Verfahren zur Beschichtung von Feststoffteilein wird im folgenden anhand der Figur schematisch näher beschrieben.

15 Das für das Verfahren benötigte Plasma wird mit Hilfe einer handelsüblichen Vorrichtung (1) gebildet, wobei das zu aktivierende Gas über Leitung (2) zugeführt wird. Das Plasma entsteht in der Regel durch Anregung mittels elektromagnetischer Wellen.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Plasmaerzeugung beispielsweise durch ein Magnetron in einem Frequenzbereich von etwa 0,5 bis 5 GHz, besonders bevorzugt bei 2,45 GHz. Eine besonders effektive und stabile Anregung wird dann erreicht, wenn in einem nachgeschalteten Hohlleiter in sich 25 bekannter Weise eine stehende Welle gebildet wird. In einer weiteren bevorzugten Anordnung kann die Plasmaerzeugung durch induktive Ankopplung im Innern einer Spule erfolgen. Hierbei empfiehlt sich insbesondere eine Frequenz von etwa 5 kHz bis 50 MHz.

25 Das aktivierte Gas kann aus dem Beschichtungsmittel oder einem sonstigen Gas bestehen, und es gelangt mittels Leitung (3) in den Wirbelschichtreaktor (4). Über Leitung (5) können dem Wirbelschichtreaktor weitere Gase, beispielsweise inerte Trägergase oder Beschichtungsmittel, zugeführt werden. Die Zugabe der unbehandelten Feststoffteilein erfolgt über Leitung (6). Im Innern des Wirbelschichtreaktors (4) befindet sich oberhalb des Anströmbodens (7) eine Wirbelschicht (8), die vorwiegend aus den eingesetzten Feststoffteilein besteht. Durch bekannte konstruktive Maßnahmen, wie beispielsweise eine konische 30 Formgebung des Wirbelschichtreaktors, kann ggf. auf den Anströmboden verzichtet werden. Die durch das Plasma erzeugten Spaltprodukte aus dem Beschichtungsmittel schlagen sich auf den Feststoffteilein nieder, und die beschichteten Teilein werden über Leitung (9) aus dem Wirbelschichtreaktor entnommen.

35 Der Gasstrom wird mit der Pumpe (11) durch Leitung (10) aus dem Wirbelschichtreaktor abgeführt.

Die Stabilität des Plasmas, die Temperaturbelastung der Partikel sowie die Homogenität und Güte der 40 Beschichtung werden durch die Druck- und Gasflussverhältnisse innerhalb des Plasmas und in der Wirbelschicht beeinflusst. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens liegt der Druck bei der Plasmaerzeugung bei etwa 0,01 bis 100 mbar, besonders bevorzugt bei 1 bis 20 mbar. Dabei empfiehlt sich ein Druck innerhalb der Wirbelschicht von etwa 0,1 bis 100 mbar, besonders 1 bis 20 mbar. Ein größerer Druck kann zu einer starken Temperaturerhöhung in der Plasmaquelle und nachfolgend im Beschichtungsgut 45 innerhalb der Wirbelschicht führen.

Um eine weitere Temperatursenkung zu erreichen kann es sich empfehlen, das Gas bei der Plasmaerzeugung zu kühlen. Hierfür können beispielsweise Doppelrohre aus Quarz eingesetzt werden, die mit einem geeigneten gasförmigen oder flüssigen Kühlmedium beaufschlagt werden. Bei der Auswahl des geeigneten Mediums ist neben den vorliegenden Temperaturverhältnissen weiterhin darauf zu achten, daß es ein geringes Absorptionsvermögen für die elektromagnetischen Wellen aufweist. Als Kühlmittel eignet sich beispielsweise Luft.

50 Dem Wirbelschichtreaktor können mehrere aktivierte und nicht aktivierte Gase zugeführt werden. Hierbei ist es möglich, das Beschichtungsmittel erst im Wirbelschichtreaktor durch Zugabe eines anderen, aktivierten Gases in den Plasmazustand zu überführen.

55 Die Zufuhr der Gase in den Wirbelschichtreaktor kann variiert werden, es ist eine Zufuhr von oben, seitlich und von unten möglich. Dabei können sich zur Erleichterung der Steuerung mehrere Zuleitungen empfehlen. Zum Aufbau der Wirbelschicht muß allerdings ein entsprechend dimensionierter Gasstrom von unten zugeführt werden.

Das neue Verfahren kann über einen großen Temperaturbereich angewendet werden. Besonders vorteilhaft wird es bei temperaturempfindlichen Produkten angewendet, die zur Wahrung ihrer Qualität keinen allzu hohen Temperaturen ausgesetzt werden dürfen.

Bevorzugte Anwendungsgebiete für das neue Verfahren sind die Beschichtung von Substraten wie

- 5 Granulaten oder Fasern aus thermo- oder duroplastischen Polymeren, Pigmenten oder Granulaten aus organischen Farbstoffen sowie aus Wirkstoffen. Auch bei der Beschichtung von relativ temperaturstabilen Substraten erweist sich das neue Verfahren als vorteilhaft, da durch die niedrigen Temperaturen und Drücke eine höhere Wirtschaftlichkeit und Prozeßsicherheit erreicht werden kann. Geeignete Anwendungsgebiete sind beispielsweise bei der Beschichtung von Pulvern aus metallischen oder keramischen Werkstoffen, anorganischen Farb- und Metallpigmenten, mineralischen Füllstoffen, Fasern aus Glas oder Kohlenstoff, Düngemittelteilchen oder Katalysatorträgern zu finden.
- 10

Die Anwendung des Verfahrens kann sich beispielsweise empfohlen, um die Oberflächeneigenschaften der Feststoffteilchen so zu verändern, daß ihre nachfolgende Weiterverarbeitung erleichtert wird, wie es bei Füllstoffen für Kunststoffe der Fall sein kann. Auch die Beschichtung von Feststoffteilchen mit Effektschichten 15 ist ein typisches Anwendungsgebiet, wodurch beispielsweise die optischen, magnetischen oder katalytischen Eigenschaften beeinflußt werden können.

Das eingesetzte Beschichtungsmittel richtet sich nach der gewünschten Beschichtungsart. Als Beschichtungsmittel eignen sich prinzipiell alle organischen Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen gasförmig sind, darunter besonders gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit bis zu 8 C-Atomen wie Methan, Ethan, Propan, Butan, Isobutan, Hexan, Cyclohexan, Octan, Ethylen, Propylen, But-1-en, But-2-en und Butadien. Ansonsten kommen z. B. C₁- bis C₄-Alkanole, Siliciumwasserstoffe, siliciumorganische Verbindungen wie Hexamethyldisiloxan und metallorganische Verbindungen wie Metalcarbyne, Metallalkyle sowie Titanamide in Betracht, sowie Gemische dieser und weiterer Verbindungen.

Bei der Plasmaerzeugung bilden die gasförmigen Beschichtungsmittel Radikale, welche beim Beschichtungsvorgang im Wirbelbett Radikalkettenreaktionen auslösen. Aus den Radikalen entsteht auf der Oberfläche der zu beschichtenden Teilchen letztlich eine zusammenhängende vernetzte Schicht. Gemäß den drei Ausführungsformen (a) bis (c) kann man die Gesamtmenge des Beschichtungsmittels dem Wirbelbett über die plasmaerzeugende Vorrichtung zuführen, wobei man auch sonstige Gase wie Stickstoff, Sauerstoff oder Edelgase, z. B. Neon oder Argon, mitverwenden kann. Wesentlich ist letztlich aber nur, daß im Plasma eine bestimmte Anzahl von Radikalen beliebiger Atome oder Moleküle erzeugt wird, die dann in das Wirbelbett gelangt und die Kettenreaktion mit der Rest- oder Gesamtmenge des Beschichtungsmittels auslöst, die man unmittelbar in das Wirbelbett einführen kann.

Für das Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Feststoffteilchen gilt sinngemäß das gleiche, allerdings werden hierbei in der Regel andere Gase wie Sauerstoff, Stickstoff und/oder Edelgase verwendet. 35 Weiterhin haben sich Gase als geeignet erwiesen, welche Sauerstoff und/oder Stickstoff in gebundener Form enthalten. Durch die Einwirkung von Sauerstoff kann beispielsweise ein Aufrauen der Oberfläche der Feststoffteilchen bewirkt werden, was ein späteres Benetzen mit anderen Materialien erleichtern kann.

In einer bevorzugten Ausführung wird der Druck bei der Plasmaerzeugung auf ca. 0,01 bis 100 mbar und in der Wirbelschicht auf Werte zwischen ca. 0,1 und 100 mbar reduziert. Somit kann eine 40 Oberflächenbehandlung bereits bei Temperaturen ab etwa 20 °C erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Beschichtung oder Oberflächenbehandlung von Feststoffteilchen kann wegen der Trennung von Plasmaerzeugung und Wirbelschicht bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden. Daher können bei diesem Verfahren auch relativ temperaturempfindliche Substrate eingesetzt werden.

45 Auch bei temperaturstabilen Substraten erweist sich das neue Verfahren als vorteilhaft, da durch die niedrigen Temperaturen eine höhere Wirtschaftlichkeit und Prozeßsicherheit erzielt werden kann.

Da die Beschichtung der Feststoffteilchen in einer Wirbelschicht erfolgt, ist die Verweilzeit der Feststoffteilchen über einen großen Bereich einstellbar und darüber hinaus eine schonende Behandlung gewährleistet.

50 Beispiel

Herstellung eines Verapamil-Retardpräparates

- 55 In einem konischen Laborreaktor von etwa 200 mm Höhe und einem Durchmesser von 10 bis 26 mm wurden etwa 1 mm große Feststoffteilchen aus dem Arzneimittelwirkstoff Verapamil (alpha-Isopropyl-alpha-(-(N-methyl-N-homoveratryl)-gamma-aminopropyl)-3,4-dimethoxyphenylacetonitril-Hydrochlorid) vorgelegt. Insgesamt wurden etwa 3 g an Feststoffteilchen zugegeben.

Der Reaktor wurde bei einer Temperatur von etwa 80°C und einem Druck von ca. 2 bis 3 mbar betrieben. Von unten wurde in den Reaktor plasmaaktiviertes Argon, welches durch Mikrowellen erzeugt wurde, eingeleitet, von oben wurde Ethylen zugegeben. Dabei betrugen die Volumenströme unter Normbedingungen etwa 730 ml/min an Argon und 1650 ml/min an Ethylen. Die Versuchsdauer betrug 30 Minuten.

5 Die Feststoffteilchen wurden während des Versuches mit einer Polymerschicht überzogen. Zur Bestimmung der Retardwirkung wurde die Freisetzungsraten mit Hilfe des Paddle-Modells nach USP XXII (United States Pharmacopoeia) bestimmt. Diese Methode besteht im wesentlichen darin, die erfindungsgemäßen Feststoffteilchen in einer sauren Lösung unter Röhren aufzulösen. Durch Konzentrationsmessungen in entnommenen Proben wird der Anteil des gelösten Wirkstoffs in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt.

10 Hierbei ergaben sich folgende Werte:

Zeit [min]	Freisetzung [%]
20	53
40	90,6
60	96,5
120	98,5
180	100
240	100

20

Patentansprüche

25 1. Verfahren zur Beschichtung von Feststoffteilchen in einer Wirbelschicht durch Auftragung eines gasförmigen Beschichtungsmittels aus einem Plasma, dadurch gekennzeichnet, daß man das Plasma außerhalb der Wirbelschicht bei einem Druck von 0,01 bis 500 mbar erzeugt und das plasmaaktivierte Gas in die Wirbelschicht, welche man bei einem Druck von 0,1 bis 500 mbar betreibt, einleitet, wobei man

30 a. das Plasma aus der Gesamtmenge des gasförmigen Beschichtungsmittels und gegebenenfalls aus einem sonstigen Gas erzeugt oder

b. das Plasma aus einer Teilmenge des gasförmigen Beschichtungsmittels und gegebenenfalls aus einem sonstigen Gas erzeugt und die Restmenge unmittelbar in die Wirbelschicht einführt oder

c. das Plasma aus einem sonstigen Gas erzeugt und die Gesamtmenge des gasförmigen Beschichtungsmittels unmittelbar in die Wirbelschicht einführt.

35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Beschichtungsmittel Kohlenwasserstoffe, Alkanole, Siliciumwasserstoffe, siliciumorganische und/oder metallorganische Verbindungen enthält.

40 3. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Feststoffteilchen in einer Wirbelschicht durch Einwirkung eines gasförmigen Behandlungsmittels aus einem Plasma, dadurch gekennzeichnet, daß man das Plasma außerhalb der Wirbelschicht bei einem Druck von 0,01 bis 500 mbar erzeugt und das plasmaaktivierte Gas in die Wirbelschicht, welche man bei einem Druck von 0,1 bis 500 mbar betreibt, einleitet, wobei man

45 a. das Plasma aus der Gesamtmenge des gasförmigen Behandlungsmittels und gegebenenfalls aus einem sonstigen Gas erzeugt oder

b. das Plasma aus einer Teilmenge des gasförmigen Behandlungsmittels und gegebenenfalls aus einem sonstigen Gas erzeugt und die Restmenge unmittelbar in die Wirbelschicht einführt oder

c. das Plasma aus einem sonstigen Gas erzeugt und die Gesamtmenge des gasförmigen Behandlungsmittels unmittelbar in die Wirbelschicht einführt.

50 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige Behandlungsmittel Sauerstoff und/oder eine sauerstoffhaltige Verbindung, Stickstoff und/oder eine stickstoffhaltige Verbindung und/oder ein Edelgas enthält.

55 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmaerzeugung mittels einer Wechselspannung mit einer Frequenz zwischen 5 kHz und 5 GHz erfolgt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Plasmaerzeugung des Behandlungs- oder Beschichtungsmittels in einem Druckbereich zwischen 0,01 und 100 mbar und die Wirbelschicht in einem Druckbereich zwischen 0,1 und 100 mbar betreibt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 94113922.2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Tatsache	Bereit Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int C6)
A	DERWENT ACCESSION Nr. 75-203 91W, Questel Telesystems WPIL; DERWENT PUBLICATIONS LTD., London; & SU-A-419 368 (VLASOV M.A. et al.) * Zusammenfassung * --	1-6	C 23 C 16/50
E	DERWENT ACCESSION Nr. 95-012 086, Questel Telesystems WPIL, DERWENT PUBLICATIONS LTD., London; & JP-A-06 299 146 (MITSU- BISHI CABLE IND. LTD.) * Zusammenfassung * ----	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEIMETE (Int C6)
			C 23 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN	Abschlußdatum der Recherche 08-02-1995	Prüfer HAUK	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technischer Hintergrund D : technische Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	